

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CPME0141692P

〔10〕中华人民共和国专利局

〔11〕审定号 CN 1017264B



〔12〕发明专利申请审定说明书

〔21〕申请号 86106364

〔51〕Int.Cl⁵
C23C 16/30

〔44〕审定公告日 1992年7月1日

〔22〕申请日 86.9.12

〔71〕申请人 青岛化工学院

地 址 山东省青岛市郑州路53号

〔72〕发明人 李世直

〔74〕专利代理机构 青岛市专利服务中心

代理人 吴 澄 崔日新

C23C 16/50

说明书页数: 附图页数:

〔54〕发明名称 等离子体沉积保护膜的方法和装置

〔57〕摘要

等离子体沉积保护膜的方法及装置。属于金属表面处理领域。本方法用等离子体活化作用,把化学气相沉积法的良好镀膜性及物理气相沉积法的低温成膜结合起来。可在刀具、模具及机械零部件上镀 TiN、TiC、TiN/TiC 及 Ti(CN) 等超硬膜及其复合膜,以提高其使用寿命。等离子体沉积装置具有气流分布均匀、易于清洗和防止污染的功能。本方法的工艺简单,设备费用低,原料价格低,在经济上有明显优势。

<25>

权利要求书

1. 一种等离子体化学气相沉积法的方法, 利用直筒等离子的活化效应, 将工件作为阴极, 反应室中其它附加电极作为阳极; 在反应室中通入 4b 族金属卤化物、3、5 族 (和) 6 族金属卤化物反应气体; 在气压为 33.3-1333 帕, 电压为 800-4000 伏, 工件温度在 500-1000℃ 条件下, 上述反应气体发生反应, 在工件上生成 4b 族金属的氧化物、氮化物、氧氮化物的超硬膜或其合金膜, 其特征在于反应气体配比中 4b 族金属的含量为 8-16% (摩尔), 3 族 (和) 5 族金属含量为 24-45% (摩尔), 氢含量为 40-75% (摩尔), 也可加入少量惰性气体。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于沉积时反应气体气压为 133-532 帕, 电压为 1000-3000 伏, 最佳工件温度对高硬度材料为 500-600℃, 对硬质合金为 500-1000℃。

3. 一种实现权利要求 1、2 方法的装置, 包括反应室[1]、电极[2]、抽气管[3]、配气系统[8]、电口[14]。其特征在于反应室[1]可以是立式也可以是卧式的, 反应室[1]设有多孔内罩[6]及其顶盖[7], 超均匀布反应气体、隔热保温、便利清洗三重作用。

4. 根据权利要求 3 所述的装置, 其特征在于配气系统[8]中的进气管[9], 可以设于反应室的顶部、底部或侧壁; 当反应气体的进气管[9]设于顶部时, 进气管[9]处于反应室顶罩[7]之间; 当进气管口[9]设于底部或侧壁时, 进气管口[9]处于内罩[6]与反应室之间。

5. 根据权利要求 3、4 所述的装置, 其特征在于在反应室[1]上可加入清洗气路, 其中包括进气管[10]、排气管[11]、排气管[12]及清洗气路[13]。进气管[10]可设在反应室[1]的顶部, 也可设在侧壁或底部。

本发明用于合金材料表面镀膜技术。

在机械加工中, 广泛使用 TiN、TiC、Ti (CN) 及其合金膜等超硬膜, 以提高刀具、模具、量具及其他机械零件的使用寿命。机械加工业中自动化、精密化的生产比例增加, 这些生产线上任何一个刀具、模具的使用寿命, 都直接关系到生产的质量和成本, 所以提高刀、模具寿命, 具有重要意义。

是刀、模具本身的节约, 而涉及整个生产线的效率。当前沉积保护膜的方法大别之有化学气相沉积法 (CVD) 和物理气相沉积法 (PVD) 两类。CVD 的优点是膜层致密, 膜厚均匀, 膜与基体结合力强, 而且设备简单价廉。它的缺点是要求在高温下沉积膜, 如沉积 TiN、TiC 等要在 900-1100℃, 所以只适用于硬质合金刀具。PVD 可在低温下沉积膜, 故可用于高碳钢等材料, 其缺点是膜层致密性不好, 工件需在真空容器中作自转及公转, 设备也较复杂、昂贵。

等离子体化学气相沉积法 (PCVD), 利用低压等离子的活化作用, 可使化学气相沉积温度大幅度降低, 同时膜层致密性好, 所以它具有 PVD 和 CVD 的优点。PCVD 已成功应用于集成电路及光纤等工业, 但用 PCVD 法沉积保护膜实际用于机械工业, 则未见报导。所以当前在刀具、模具上沉积保护膜, 特别是 TiN 膜的工业应用领域中, 仍是 PVD、CVD 两派平分秋色。

1977 年 Hazlewood (Proc. Conf. Ion Plating, Appl. Technol., (1977) p243)

报导用直筒 PCVD 法沉积 TiC 的研究, 在 PCVD 沉积超硬膜方面迈出了第一步。1980 年日本特许厅公布第 55-2515 号专利, 提出用直筒 PCVD 法沉积金属氮化物 (例如 TiN), 在硬质合金刀头上, 在 870℃ 沉积 TiN, 提高刀头寿命 2 倍以上。同时也在金口模具上得到均匀的 TiN 膜, 但未公布沉积超硬膜后的使用效果。这是使 PCVD 沉积超硬膜实用化的第一个尝试。但此工作未取得实际效果。因为用 PCVD 法沉积超硬膜的主要目的是使之适用于高硬度之合金材料刀具、模具; 因为这些材料在 600℃ 以上就会严重退火, 不能应用。而硬质合金刀具本身熔点高, 用 CVD 方法沉积膜是要求。在这种温度下, CVD 法由于工件不带电, 没有电场干扰, 工件可以任意旋转, 设备的生产率比 PCVD 法高得多。故专利的实施例中, 只提到在合金模具上得到均匀的 TiN 膜, 但无使用效果的说明。而该专利是问题的关键所在。用 PCVD 在合金工、模具上沉积超硬膜时, 对工艺参数如温度、压力、流量、时间、窗口不能达到良好的效果。故本发明书中所提出的方法太早, 在沉积超硬膜方面比 CVD 法有不可比拟的优点。此外, PCVD 法在实际应用中沉积膜的沉积, 还要

解决进气均匀问题,反应器清洗的方便问题,以及开启反应器时污染的控制问题,这些在该专利中均未解决。

在以后发表的文献中,无论在日本还是其它国家,都反映出人们尚在对 PCVD 法沉积超硬膜作尝试和探索,而将此法用于高速钢等材料的刀具、模具,并取得显著提高使用寿命效果的,则未见报导。

本发明旨在提出一种 PCVD 方法和设备,特点是能在导电基体上沉积各种薄膜,特别是在高速钢等材料上沉积 4b 族金属的氮化物、碳化物、碳氮化物的超硬膜及其复合膜,使刀具、模具和其它机械零件的使用寿命得到提高;本发明所提出的设备,具有气流分布均匀,易于清洗和消除污染的功能。

PCVD 是利用低压等离子体的活化效应,使普通 CVD 的反应温度显著降低的方法。在直流 PCVD 条件下,是把工件作为阴极,反应容器壁或其它附加电极作为阳极。当反应容器中通入适量气体,如适量惰性气体或氮、氢等,并在极间加有适当电压时,就引起辉光放电。由于离子的轰击作用,工件表面得到清理,同时也使温度升高,在沉积超硬膜 TiN, TiC, Ti(CN) 及其复合膜的情况下,工件应达到 500—1000℃。对于高速钢工件,则应控制在 500—600℃。这时向容器中通入适于沉积所要求薄膜的反应性气体,如沉积超硬膜,则通入 4b 族金属卤化物、氢、氮或碳氢化合物,也可加入少量惰性气体如氩等。由于等离子体的活化作用,工件表面就可得到所要求的薄膜。

在低压等离子体中,超硬膜如 TiN 等可在低达 300℃ 的温度下获得;但作为保护膜来使用,必须考虑膜本身的致密性、硬度、耐蚀性、及膜与基体的结合强度,所以工件温度应在 500℃ 以上。强度的上限则取决于工件本身能耐受的温变以及对变形量和温差应力等的考虑。对高速钢应在 500—600℃,而对硬质合金等则可达 1000℃。

气压范围在 33.3—1333 帕,因为在 33.3 帕以下,1333 帕以上,得不到致密的超硬膜,最佳在 133—532 帕。

电压范围在 800—4000V。因为 800V 以下,4000V 以上,得不到致密膜,最佳电压在 1000—3000V。

反应气体中卤化物含量应为 5—20% 摩尔,5% 摩尔以下沉积速率过慢,20% 摩尔以上则残余物过多,最佳为 8—16% 摩尔。氢或(和)碳氢化合物(如甲烷、乙炔等)的含量为 15—50% 摩尔,最佳为 25—45% 摩尔,氢含量为 30—75% 摩尔,最佳为 40—60% 摩尔。

PCVD 法对气流分布的均匀性要求高,否则得不到均匀的膜厚。本发明提出的多孔内罩[6]及其顶盖[7]作为匀布气体的方法,可使新鲜的反应气体在进入等离子体区后,均匀地与工件接触,使所装的工件沉积上厚度均匀的薄膜。这种方法的另一优点是便于清洗,所谓清洗既指作为进气部分的清洗,即多孔内罩[6]外壁与反应室[1]内壁间的清洗,也指反应附产物集中的多孔内罩内壁的清洗。由于加有多孔内罩[6],反应附产物集中吸附于内罩内壁,清洗很方便。此外,多孔内罩还起到隔热保温的作用。日本专利利用多孔管道,集中在底部进气,既难达到均匀,又不便清洗。

PCVD 方法的特点是在低温下沉积薄膜,同时,反应器壁需要冷却,沉积过程中产生的盐酸气及低价氯化物等副产物,一部分被机械泵抽走,这部分可通过设置的冷阱吸收及机械泵排气口设碱液处理,而相当大的一部分则被反应器壁吸附。被吸附的反应副产物不能被机械泵抽走,只有当开启反应器,遇见空气及水分时才起反应,造成室内空气污染。本发明提供的设备,设有通空气或氮的清洗气路,在开启反应器前先通入空气或氮,使之与器壁附着物反应,再由排气泵抽出,经碱液处理槽处理排放。这样在开启反应器时,就不会造成室内空气污染。

本发明的装置见图 1.1——反应室,2——电极(阴极)3——抽气管,4——冷阱,5——机械泵,6——多孔内罩,7——顶盖,8——配气系统,9——配气系统进气口,10——清洗气路进气口,11——排气管,12——排气泵,13——碱液处理槽,14——电源,15——非接触测温孔,16——观察孔,17、18——阀门,19——工件架,20——真空线。

反应室[1]可以是立式,也可以是卧式,电极(阴极)[2]与反应室[1]的顶盖及多孔内罩顶盖[7]之间有绝热套隔开,电极[2]既可置于反应室[1]顶部,也可置于其底部,工件则于电极[2]连接。反

反应室[1]及多孔内罩[6]接地作为阳极,也可用其它接地导体伸入反应器[1]中作为阳极。

反应气体配气系统包括 4b 族金属卤化物,氢、氮、碳氢化合物及氩等管路,进气管[9]可设于反应器[1]的顶部、中部或底部。反应气进入内罩[6]与反应器[1]之间的空间,得到充分混合后,再通过内罩[6]及顶盖[7]上的小孔进入辉光放电区,进行沉积反应。

清洗气路包括进气管[10],阀[18],排气管[11],排气泵[12]及碱液处理槽[13]。进气管[10]可设于反应器[1]的顶部、中部或底部。清洗气路是在沉积工序结束,工件冷却后打开反应器[1]之前工作,即停机械泵[5]之后,再打开阀门[18],通入空气或氮,然后再关闭阀门[18],由排气泵[12]将反应器内气体排除,最后再通入空气,打开反应器。

本发明的实施例:

1、化肥厂用于压制催化剂片的模具冲芯。

材料: Cr12 钢

尺寸: $\Phi 9 \times 172\text{mm}$

沉积工艺: 冲芯挂入反应室作为阴极,反应器壁作为阳极,系统抽真空至 1.33 帕后,通入氢气升压至 10.6 帕,加电压至 2000V 轰击清理 20 分钟,冲芯升温至 500—550℃,这时调整氢气流速及比例,使总气压达 266 帕,氢氮比为 1:1,然后通入 TiCl_4 ,使 TiCl_4 占总进气量的 13% (摩尔),控制电压在 1500V,沉积 50 分钟,得到膜厚均匀的 TiN 层,厚度 8 μm 。

使用效果: 不镀膜冲芯,平均每根可压催化剂 60kg,镀膜冲芯平均压催化剂 200kg 以上,提高冲芯使用寿命 3 倍多。

2、 $\Phi 6.1$ 高速钢钻头。

沉积工艺: 系统抽真空至 1.33 帕后,通入氢气至 10.6 帕,加电压到 1800V,轰击清理 20 分钟,钻头升温至 550℃ 左右,这时通入氮氢混合气并关闭氢气,调整 N_2 : H_2 比为 1:2,总气压为 333 帕,然后通入 TiCl_4 ,使 TiCl_4 占总进气量的 11% 摩尔,控制电压在 1600V,沉积 20 分钟,膜厚达 2.5 μm 。

切削试验: 切削材料 5CrNiMo 模具钢,硬度 HB269,平均切削 25.5 个,比不镀膜钻头提高 5.8 倍,刃磨后提高 2.2 倍。

3、 $\Phi 6.1$ 高速钢钻头。

沉积工艺: 同上,膜厚 1.6 μm 。

切削试验: 切削材料 5CrNiMo 模具钢,硬度 HB324,平均切削 33.6 孔,比不镀膜钻头提高 21.4 倍,刃磨后提高 7 倍。

4、复合膜。

在配气系统中,在 TiCl_4 、 N_2 和 H_2 之外,加入适量 CH_4 ,即可得到 Ti (CN) (见图 2); 在沉积 TiN 膜之后,切断 N_2 气,通入 CH_4 ,可在 TiN 膜之上得到 TiC,即得到 TiC / TiN 双层膜 (见图 3); 当然也可在基体上直接得到 TiC 膜 (见图 4) 和 TiN 膜 (见图 5)。

5、膜厚均匀性的测定。

在 $\Phi 300 \times 350\text{mm}$ 的工件悬挂区域内,由于加有多孔内罩[6]使反应气体均匀流入,所以工件膜厚的差异不大于 $\pm 0.5\mu\text{m}$ (对沉积时间 1 小时而言)。

上述实施例是在表面沉积 TiN、TiC、Ti (CN)、TiC / TiN,对于 Ti 以外的 4b 族金属的碳化物、氮化物、碳氮化物也同样实用。

当前,工、模具镀超硬膜的意义随着生产自动化、连续化的提高而日益重要。用本发明所提出的方法及设备,可在金属材料基体,特别是高速钢基体上得到超硬膜,可以显著提高刀具、模具的寿命,达到或超过 PVD 镀超硬膜的效果,并可得到均匀镀层。本发明的方法和设备易于实现大量生产,不仅对工具、模具,而且对机械零部件也可应用。本发明提供的设备的清洗系统解决了开启反应器时产生的污染,且易于清洗,对有同样问题的 CVD 法也可适用。

本发明的显著优点是成本低。与 PVD 相比,由于本方法镀性良好,工件不需在真空容器中转动,这就大大减化了设备的复杂性。真空系统也只需机械泵,无需扩散泵。同时,所用的 Ti 来源于 TiCl_4 ,不像 PVD 法是用金属 Ti, TiCl_4 价格便宜,蒸发也容易,而 PVD 法用金属 Ti, 价格贵,且要用电子枪等复杂部件来使之气化,设备费高,能耗大。所以,设备简单,原料便宜,能耗低等因素,使本发明在经济上具有优势。当前我国进口 PVD 设备,一台数十万至百多万美元,本发明与之相比,在经济上的优势是明显的。

86 1 06364

7

与本发明有关的参考资料

日本专利 昭 55-2715
分类号 Int.Cl³;C23c 11/08
申请日 昭 53(1978)6 月 20 日
申请公布日 昭 55 年(1980)1 月 10 日

申请号 86 1 06364
Int. Cl.¹ C23C 16/30
审定公告日 1992 年 7 月 1 日

